

Capteurs électrochimiques

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 7 mai 2020

Mots-clés : électrodes spécifiques, équation de Nicholski, électrode de verre, sonde de Clark, capteur à glucose.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Utilisation de l'électrode de verre en TP [L1]
- Oxydoréduction en phase aqueuse (demi-équations, couples de l'eau) [L1]
- Electrodes, électrodes de référence [L2]
- Courbes intensité-potential (lecture, courant limite de diffusion) [L2]
- Electrolyse [L2]

Bibliographie :

- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications* [Niveau : ***]
- Asch, *Electrochimie - Des concepts aux applications* [Niveau : *]
- Grüber, *BUP* (2015) **109**, n° 978 (pp. 1421-1430) [Niveau : *]
- Skoog, *Fundamentals of analytical chemistry* [Niveau : **]
- Epreuve de Chimie-Physique du second concours de l'ENS Paris-Saclay, session 2017 [Niveau : *]

Plan proposé

I - Capteurs potentiométriques	1
A/ Les électrodes spécifiques	1
B/ Equation de Nicholski	2
C/ Electrode de verre	2
II - Capteurs ampérométriques	3
A/ Sonde de Clark	3
B/ Biocapteurs - Capteur à glucose	4

Introduction pédagogique

Une fois les notions de base d'électrochimie acquises, on peut introduire aux élèves des exemples d'application de l'électrochimie en recherche ou dans l'industrie. On peut ainsi présenter des exemples de capteurs électrochimiques qui pourront être utilisés par les élèves en stage ou en travaux pratiques.

Difficultés :

- ne pas confondre loi de Nernst et équation de Nicholski ;
- comprendre le fonctionnement des capteurs ampérométriques, plus complexes à appréhender.

Exemples de TP :

- électrode à quinhydrone ;
- dosage du sel de table par la méthode des ajouts dosés.

Introduction

Définition – Capteur électrochimique : système réagissant spécifiquement à un composé ou à une famille de composés via des réactions d'oxydoréduction.

Ces capteurs sont couramment utilisés pour déterminer la concentration d'espèces électroactives et peuvent reposer sur différentes méthodes de détection.

Objectifs – Connaître les deux grands types de capteurs électrochimiques.

I - Capteurs potentiométriques

Définition – Capteur potentiométrique : capteur électrochimique dont la réponse à la présence d'une espèce est une tension.

Les électrodes constituent des capteurs potentiométriques. Puisque leur fonctionnement est supposé connu, on va se focaliser sur les électrodes spécifiques, qui n'ont pas encore été présentées.

A/ Les électrodes spécifiques

Remarque – Il semblerait que les termes "électrode spécifique" et "électrode sélective" soient utilisés indifféremment pour désigner le même objet.

Les capteurs potentiométriques correspondent généralement à des **électrodes spécifiques** aux ions. Celles-ci sont généralement composées d'une **membrane sélective**, c'est-à-dire une membrane qui interagit spécifiquement avec les ions considérés. La différence de concentration en ces ions de part et d'autre de la membrane induit une différence de potentiel, qui peut être mesurée par rapport à une électrode de référence.

B/ Equation de Nisholski

Les électrodes spécifiques aux ions X obéissent à l'équation de Nisholski :

$$E = K + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln(a_X) \quad (1)$$

avec K une constante, z la charge de l'ion X et a_X son activité.

Remarque – Bien que cette équation y ressemble beaucoup, elle n'a rien à voir avec la loi de Nernst !

Domaine de linéarité de l'équation de Nisholski Si l'on trace la fonction $E = f([X])$, on obtient un domaine linéaire pour des valeurs ni trop élevées, ni trop faibles de $[X]$.

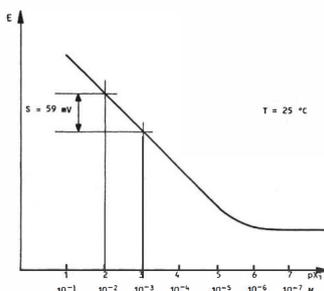


Figure 1 – Domaine de linéarité d'une électrode spécifique d'un cation monovalent (Source : Asch (p. 797)).

- Si la concentration en l'ion X est très grande, on ne peut plus faire l'hypothèse d'idéalité de la solution. On perd alors la linéarité, à moins que la force ionique de la solution ne soit fixée ;
- Si la concentration en l'ion X est faible, celles d'autres ions en solution ne peuvent plus être négligées. Il faut donc modifier l'équation de Nisholski :

$$E = K + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \left(a_X + \sum_i K_i a_i^{z/z_i} \right) \quad (2)$$

où K_i est une constante appelée **coefficient de sélectivité**, et a_i et z_i respectivement l'activité et la charge de l'ion i . Cet ion est alors qualifié d'**interférent**.

C/ Electrode de verre

L'électrode de verre est l'électrode sélective la plus couramment utilisée en salle de TP. Elle a été mise au point par Haber en 1909.

Cette électrode est sélective des ions H^+ et est constituée d'une membrane en verre séparant la solution à analyser d'une solution tampon. La mesure de la différence de

potentiel entre cette électrode et une électrode de référence permet de remonter à la valeur du pH grâce à la loi de Nernst :

$$\Delta E = K' + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{H}^+_{\text{analyte}}]}{[\text{H}^+_{\text{tampon}}]} \right) \quad (3)$$

Le pH-mètre auquel on relie les électrodes est en fait un voltmètre qui fait la conversion en pH. Il doit être calibré à l'aide de deux solutions tampon afin de retrouver la dépendance affine en pH.

L'équilibre de la membrane est assuré par le déplacement d'ions Na^+ , qui assurent l'électroneutralité de celle-ci lorsque les ions H^+ entrent dans la membrane.

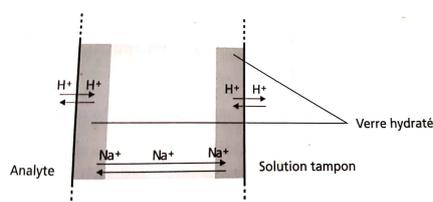


Figure 2 – Membrane de l'électrode de verre (Source : Miomandre (p. 339)).

L'**erreur alcaline** correspond à l'interférence de cations alcalins tels que Na^+ ou Li^+ lorsque que le pH de la solution est trop élevé. En effet, ces cations en concentrations non négligeables peuvent s'échanger avec protons à la surface du verre et fausser la mesure du potentiel de membrane.

L'**erreur acide** correspond quant à elle à une perte d'idéalité de la solution lorsque le pH est trop faible et donc que la concentration en protons est trop élevée.

| Source – Skoog (p. 628).

II - Capteurs ampérométriques

| **Définition – Capteur ampérométrique** : capteur électrochimique dont la réponse à la présence d'une espèce est un courant.

Cette méthode repose sur la mesure du courant de diffusion du système, qui est proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive. Il suffit d'étalonner le capteur pour déterminer la concentration de l'analyte.

A/ Sonde de Clark

La sonde de Clark permet de déterminer la concentration en oxygène dissout dans un milieu aqueux. Elle a été mise au point par Clark en 1956 et est aujourd'hui largement utilisée en analyse médicale pour mesurer la concentration en dioxygène dissout *in vivo*.

L'oxygène de la solution à analyser diffuse dans la membrane sélective pour atteindre l'électrode. Il est réduit sur le disque de platine en eau, tandis que l'argent de l'anode

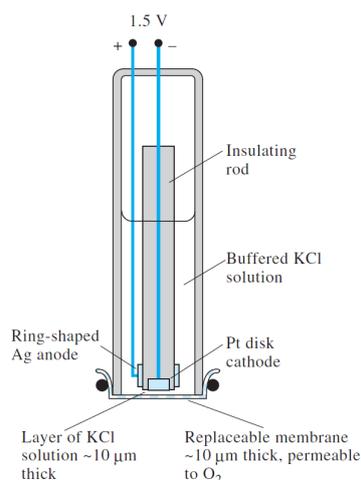


Figure 3 – Schéma d'une sonde de Clark (Source : Skoog (p. 629)).

est oxydé en chlorure d'argent. Cette réaction, thermodynamiquement défavorable, est permise par l'application d'une tension au borne des deux électrodes. On augmente progressivement cette tension jusqu'à obtenir une saturation. On mesure alors le courant traversant la sonde juste avant la saturation. Il est proportionnel à la concentration en dioxygène dissous. Le facteur de proportionnalité peut être déterminé par un étalonnage préalable.

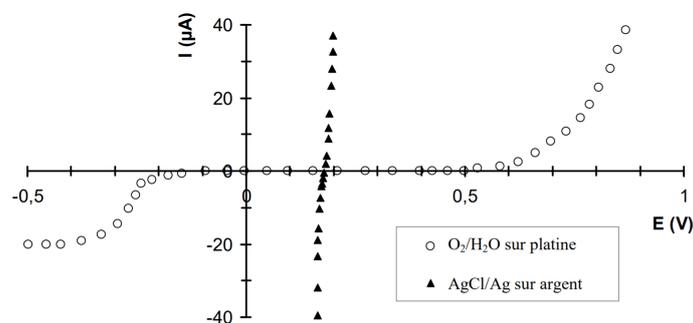


Figure 4 – Courbes intensité-potentiel des couples O_2/H_2O et $AgCl/Ag$ (Source : Sujet second concours (p. 8)).

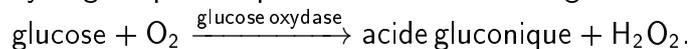
B/ Biocapteurs - Capteur à glucose

En recherche, on utilise également beaucoup des capteurs bioinspirés voire utilisant des enzymes. Bien qu'il existe quelques biocapteurs potentiométriques, la majorité d'entre eux sont ampérométriques. Par la suite, on va présenter le capteur à glucose.

Le capteur à glucose est très utilisé en laboratoire pour déterminer la concentration en glucose dans le sang, par exemple pour les personnes diabétiques. La sonde a une constitution proche de celle de Clark, mais la membrane est un peu plus complexe. Elle est constituée :

- d'une première couche permettant de filtrer les protéines et autres constituants du sang ;

- d'une seconde couche sur laquelle est fixée une enzyme sélective du glucose, par exemple la glucose oxydase ;
- d'une dernière membrane perméable uniquement aux petites molécules, comme le peroxyde d'hydrogène produit par la réaction entre le glucose et l'enzyme :



Le peroxyde d'hydrogène ainsi formé diffuse ensuite vers l'anode pour être oxydé en dioxygène. Le courant limite d'électrolyse mesuré est proportionnel à la concentration en peroxyde d'hydrogène, et donc en glucose.

Conclusion

Les capteurs électrochimiques sont largement utilisés en analyse pour déterminer la concentration d'espèces possédant des propriétés d'oxydoréduction. Ils sont classés en deux grandes catégories : les capteurs potentiométriques, qui regroupent les électrodes, quelle que soit leur classe ; et les capteurs ampérométriques, plus complexe et dont la mesure du courant limite de diffusion permet de remonter à la concentration de l'espèce à doser.

Il existe de nombreuses autres manières pour déterminer la concentration d'espèces possédant des propriétés d'oxydoréduction. On peut par exemple citer les titrages, qu'ils soient potentiométriques ou ampérométriques, développés dans le cours "Méthodes de titrage en électrochimie".